



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月    6 日  
Date of Application:

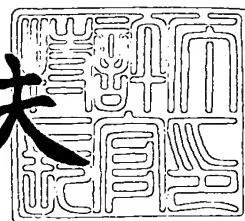
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 1 9 8 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 1 9 8 8 ]

出      願      人                      シャープ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 6 2 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 02J03662

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08J 3/22  
G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 藤田 さやか

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 松本 香鶴

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 村上 登司彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 天竺 英司

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000062

【氏名又は名称】 特許業務法人 第一国際特許事務所

【代表者】 沼形 義彰



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 145426

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マスターバッチ及び電子写真用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂であるポリエステル樹脂と着色剤である一次粒径が  $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  のカーボンブラックとからなり、カーボンブラック  $30 \sim 60$  重量部を配合し、その明度  $L^*$  が  $20$  以下であるようなマスターバッチであって、

$400\text{ nm}$  における反射率  $A$  と  $700\text{ nm}$  における反射率  $B$  が、下記式 [1] の関係を満足する範囲にあることを特徴とするマスターバッチ。

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

【請求項2】 上記  $400\text{ nm}$  における反射率  $A$  及び上記  $700\text{ nm}$  における反射率  $B$  が、ともに  $10$  以下である請求項1に記載のマスターバッチ。

【請求項3】 上記  $400\text{ nm}$  における反射率  $A$  及び上記  $700\text{ nm}$  における反射率  $B$  が、下記式 [2] の関係を満足する範囲にある請求項1または2に記載のマスターバッチ。

$$|B - A|/A \leq 0.5 \quad [2]$$

【請求項4】 上記カーボンブラックのDBP吸油量が、 $50\text{ ml}/100\text{ g} \sim 150\text{ ml}/100\text{ g}$  である請求項1に記載のマスターバッチ。

【請求項5】 有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、前記有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを前記有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いる電子写真用トナーであって、

上記請求項1乃至4のいずれかに記載のマスターバッチと、上記結着樹脂からなることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項6】 有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、前記有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを前記有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いる電子写真用トナーであって、

上記請求項1乃至4のいずれかに記載のマスターバッチと、上記結着樹脂から

なり、トナー体積平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法などに使用されるトナー用カーボンプラックマスターバッチ、及びそれを用いた電子写真（静電荷像現像）用トナーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法としては、特許文献 1 に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用して種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、電氣的潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などの被記録材上にトナー画像を静電的に転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などによりトナー画像を定着させて複写物を得ている。

【0 0 0 3】

また、トナーを用いて現像する方法或いはトナー画像を定着させる方法としては、従来各種の方法が提案されており、夫々の画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0 0 0 4】

さらに、近年では、上記した電子写真法に対し、高速複写化、高画質化及び高安定性などの、より高度の技術が要求されてきている。

【0 0 0 5】

一方、上記電子写真法に用いられるトナーは、結着樹脂、着色剤である染顔料、荷電制御剤及びワックスなどが含有された原材料を、混合、熔融混練した後、粉碎、分級して得られる。

【0 0 0 6】

この際の重要な点は、染顔料や荷電制御剤などの添加剤を結着樹脂中に均一な状態にまで分散させることにある。

即ち、これらの添加剤の分散不良が生じると、帯電特性が悪化し、画像特性の

変動や、カブリやトナー飛散などの画像劣化の発生の原因となる。

#### 【0007】

ここで、トナーの代表的な製法としては、例えば、スチレン系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂などの結着樹脂中に、着色剤、オフセット防止剤及び荷電制御剤などの原料を熔融混練により分散させた後、混練物を微粉碎装置で粉碎して、粉碎物を分級機で分級することにより、所望の粒径を有するトナーを得る方法が用いられている。

この際、黒色トナー用着色剤としては、カーボンブラックが汎用されている。

#### 【0008】

しかしながら、このようにして製造されたトナー中に、カーボンブラックが十分に分散されていない場合には、トナー表面にカーボンブラックが露出し易く、このカーボンブラックは一般に導体であるため、トナーの抵抗が部分的に低下することがあり、トナーの帯電量に変動を生じる。

その結果、画像特性の変動、カブリまたはトナー飛散などが発生し易くなって、記録安定性に乏しいものとなる。

#### 【0009】

こういった分散不良の問題に対して、いくつかの方法が提案されている。

例えば、トナー中の染顔料濃度よりも高い濃度の染顔料をバインダ樹脂中に含有させた所謂マスターバッチを予め作製しておき、前記マスターバッチを着色剤として使用する方法がある。

#### 【0010】

マスターバッチを作製する方法としては、バインダ樹脂と染顔料とを前混合し、それをさらに二本ロールなどで混練する製造方法が主である。

しかし、この方法では、染顔料がバインダ樹脂に十分に分散されず、安定性を十分に満足できていないのが現状である。

#### 【0011】

また、これと類似した方法に、例えば、特許文献2には、上記のような方法で作製したマスターバッチを微粉碎した後に、残りの樹脂を配合し、熔融混練を行う方法が記載されているが、上記の方法も、マスターバッチにおける染顔料の分

散の度合いが、最終的にトナーにおける顔料の分散性を大きく左右すると考えられるので、効果のほどは疑問である。

#### 【 0 0 1 2 】

また、特許文献 3 には、高い濃度の染顔料をバインダ樹脂中に含有させるマスターバッチの作製時に、強い剪断力をかける一方、希釈練り工程においては弱い剪断力をかける方法が記載されているが、これらだけで十分な分散性達成の効果が得られるとは考え難い。

#### 【 0 0 1 3 】

その他の方法として、例えば、特許文献 4 には、溶剤中に原材料を溶解して混合した後に、溶剤を蒸発させてマスターバッチを作製する別のマスターバッチの作製方法が記載されているが、溶液状の混合物を攪拌しただけでは十分な剪断力がかからないので、その他の方法によっても、トナー中におけるカーボンブラックなどの顔料の十分な分散が達成できるかどうかは疑問である。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【特許文献 1】

米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書

##### 【特許文献 2】

特開昭 6 2 - 3 0 2 5 9 号公報

##### 【特許文献 3】

特開昭 6 3 - 2 0 5 6 6 4 号公報

##### 【特許文献 4】

特開昭 6 1 - 1 5 6 0 5 4 号公報

#### 【 0 0 1 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の第 1 番目の目的は、トナー中のカーボンブラックを、一次粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定して存在させることを可能とし、少ないトナー量でも高い画像濃度を達成でき、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることが可能なトナー用カーボンブラックマスターバッチを提供することにある。

## 【0016】

本発明の第2番目の目的は、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度が得られ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることもなく、良好な画像特性を安定に維持して得ることが可能な電子写真（静電荷像現像）用トナーを提供することにある。

## 【0017】

本発明の第3番目の目的は、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度が得られ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることもなく、良好な画像特性を安定に維持して得ることが可能で、しかも、トナー粒子が紙（メディア）をより隙間無く埋めることが可能となり、紙（メディア）が透けて見えなくなり、隠蔽性が向上し、画像濃度を上げることが可能な電子写真（静電荷像現像）用トナーを提供することにある。

## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。

上記目的を達成可能な、第1の本発明は、結着樹脂であるポリエステル樹脂と着色剤である一次粒径が10nm～100nmのカーボンブラックとからなり、カーボンブラック30～60重量部を配合し、その明度L\*が20以下であるようなマスターバッチであって、400nmにおける反射率Aと700nmにおける反射率Bが、下記式〔1〕の関係を満足する範囲にあることを特徴とするトナー用カーボンブラックマスターバッチである。

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

## 【0019】

本発明によれば、トナー中のカーボンブラックを、一次粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定して存在させることを可能とし、少ないトナー量でも高い画像濃度を達成でき、上記式〔1〕を満たすようなマスターバッチであれば、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることができる。

## 【0020】

本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチは、上記400nmにおけ



あ

る反射率A及び上記700nmにおける反射率Bが、ともに10以下である。

**【0021】**

400nmにおける反射率A及び上記700nmにおける反射率Bがともに10以下であれば、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることができる。

**【0022】**

本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチは、上記400nmにおける反射率A及び上記700nmにおける反射率Bが、下記式〔2〕の関係を満足する範囲にある。

$$|B-A|/A \leq 0.5 \quad [2]$$

**【0023】**

上記式〔2〕を満たすようなマスターバッチであれば、黒色度の高いトナーを得ることができる。

**【0024】**

本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチは、上記カーボンブラックのDBP吸油量が、50ml/100g～150ml/100gである。

**【0025】**

本発明によれば、カーボンブラックのDBP吸油量が50ml/100g～150ml/100gであるので、カーボンブラックと結着樹脂とのなじみが良くなり、マスターバッチ中でのカーボンブラックを分散させやすく、カーボンブラックの良好な分散を得ることができる。

**【0026】**

第2の本発明は、有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、前記有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを前記有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いられ、上記に記載のトナー用カーボンブラックマスターバッチと、上記結着樹脂からなることを特徴とする電子写真（静電荷像現像）用トナーである。

**【0027】**

本発明によれば、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度が得られ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることもなく、良好な画像特性を安定

に維持し得る電子写真用トナーを提供することができる。

#### 【0028】

第3の本発明は、有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、前記有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを前記有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いられ、上記に記載のトナー用カーボンブラックマスターバッチと、上記結着樹脂からなり、トナー体積平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子写真用トナーである。

#### 【0029】

本発明によれば、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度が得られ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることなく、良好な画像特性を安定に維持し得る電子写真用トナーを提供することができ、しかも、トナー体積平均粒子径を $7\mu\text{m}$ 以下とすることで、トナー粒子が紙（メディア）をより隙間無く埋めることが可能となり、紙（メディア）が透けて見えなくなり、隠蔽性が向上し、画像濃度を上げることが可能になる。

#### 【0030】

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂を主成分とし、且つ特定の分光特性を有するカーボンブラックマスターバッチをトナー製造時に用いることにより、トナー中に分散させた状態におけるカーボンブラックの粒径（以下、単にカーボンブラックの分散粒径と呼ぶ）を小さくすることができ、且つ、均一な状態で分散させることが可能となることを見出し、このトナーを使用すれば、トナー自体の黒さを向上させることができ、その結果、今までのトナーよりも少ない付着量（消費量）で所望の画像濃度を得ることができる。

また、良好な分散性であるため、トナー飛散や画像カブリを生じることのない良好な画像特性が安定に維持され得ることを見出した。

#### 【0031】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

本発明のマスタバッチは、結着樹脂であるポリエステル樹脂と着色剤である一次粒径が10nm～100nmのカーボンブラックとからなり、カーボンブラック30～60重量部を配合し、その明度 $L^*$ が20以下であり、400nmにおける反射率Aと700nmにおける反射率Bが、下記式[1]の関係を満足する範囲にある。

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

#### 【0032】

本発明のマスタバッチは、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bが、ともに10以下である。

#### 【0033】

本発明のマスタバッチは、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bが、下記式[2]の関係を満足する範囲にある。

$$|B - A|/A \leq 0.5 \quad [2]$$

#### 【0034】

本発明のマスタバッチは、カーボンブラックのDBP（ジブチルフタレート）吸油量が、50ml/100g～150ml/100gである。

#### 【0035】

本発明の電子写真用トナーは、有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いられ、上記に記載のマスタバッチと、上記結着樹脂からなる。

#### 【0036】

本発明の電子写真用トナーは、有機光半導体上の静電潜像を現像したトナー像を転写後、有機光半導体上に残存する未転写トナーを、ゴム状弾性ブレードを有機光半導体に当接することにより取り除く機構を有する画像形成方法に用いられ、上記に記載のマスタバッチと、上記結着樹脂とからなり、トナー体積平均粒子径が7μm以下である。

#### 【0037】

先ず、本発明のトナー用カーボンブラックマスタバッチの特徴は、ポリエス

テル樹脂を分散樹脂の主成分とする点にある。

前述したように、カーボンブラックマスターバッチとは、基本的には、バインダ樹脂と高配合のカーボンブラックを主体とする配合物を予備混合した後、溶融混練して製造されるものである。

#### 【0038】

このカーボンブラックのマスターバッチの製造においては、先ず、製造の際に使用されるバインダ樹脂は、トナー用結着樹脂を基本として選択されるため、組成的にかなりの制限を受ける。

また、上記の製造工程においては、個々の1次粒子が凝集した状態にあるカーボンブラックを、再凝集を防ぎながら、できうる限り細かく、且つ均一な状態でバインダ樹脂中に分散させる必要があるので、分散した状態のカーボンブラックの凝集力に打ち勝つように、バインダ樹脂とカーボンブラックとの相互作用を強くするなどの工夫が必要となる。

#### 【0039】

本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチの更なる特徴としては、上記の如くして得られるマスターバッチが、400nmにおける反射率Aと700nmにおける反射率Bとが、下記式[1]の関係を満たしていることが挙げられる。

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

#### 【0040】

一般に、カーボンブラックと光との相互作用は、光吸収と乱反射が主である。

そして、カーボンブラックの分散径が小さい程、換言すれば、カーボンブラックの分散状態が良好な程、短波長の入射光線に対して吸収以上に乱反射を起こし易い。

つまり、結着樹脂中に分散しているカーボンブラックの分散状態が良好な場合、短波長側における乱反射が高くなる。

即ち、正反射が起こりにくく、反射率が低下することとなる。

また、黒という色は可視光域において光が反射してこないということである。

#### 【0041】

そこで、本発明においては、結着樹脂中でのカーボンブラックの分散の目安として、400 nm及び700 nmにおける反射率を採用し、400 nmにおける反射率をAとし、700 nmにおける反射率をBとした場合に、

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

この上記式 [1] を満たしているかどうかを条件として採用する。

#### 【0042】

即ち、分散性の目安として、B/Aが5よりも大きい場合は、700 nmにおける反射率Bが高いことを意味しており、このようなカーボンブラックマスターバッチから製造されたトナーを使用して画像を形成した場合には、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることができない。

#### 【0043】

また、400 nmにおける反射率A、及び700 nmにおける反射率Bが共に10より大きい場合は、乱反射光よりも正反射光が多く、このようなカーボンブラックマスターバッチから製造されたトナーを使用して画像を形成した場合においても、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることができない。

#### 【0044】

また、より高い黒色度を得るには、可視光全域に渡り平坦な反射率を示すことが必要である。

そこで、可視光域のほぼ両端である400 nmにおける反射率A、及び700 nmにおける反射率Bが、下記式 [2] を満たすようなマスターバッチであれば、黒色度の高いトナーを得ることができる。

$$|B - A| / A \leq 0.5 \quad [2]$$

#### 【0045】

以上のように、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチにおいては、カーボンブラックがマスターバッチ中に、分散粒径が小さく、且つ均一な状態で分散されているため、これを利用することによって、画像特性に優れた本発明の静電荷像現像（電子写真）用トナーを得ることができる。

#### 【0046】

以下、これについて説明する。

本発明の電子写真用トナーに用いられる結着樹脂としては、スチレン-アクリル系共重合体、アクリル系重合体、ポリエステル樹脂などが公知の材料であるが、本発明においては、カーボンブラック表面のカルボキシル基との相互作用が強いポリエステル樹脂が好ましい。

これは、カーボンブラック表面のカルボキシル基とポリエステル樹脂中の極性基との相互作用がカーボンブラック同士の凝集を防ぎ、良い分散状態を提供できるからである。

#### 【0047】

ポリエステル樹脂は、次に例示するような多価アルコールと多価カルボン酸とから合成することができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0048】

多価アルコールとしては、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ならびにポリオキシエチレン化ビスフェノールA及びポリオキシプロピレン化ビスフェノールA（ビスフェノールAプロピレンオキサイド）などのビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物などの2価アルコールが挙げられる。

#### 【0049】

また、ポリマーをテトラヒドロフラン不溶分が発生しない程度に非線状化するために、3価以上の多価アルコールを用いることもできる。

3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントetraオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及び1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

## 【0050】

一方、多価カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸及びアルキルコハク酸（例えば、*n*-オクチルコハク酸及び*n*-ドデセニルコハク酸）などの2塩基性カルボン酸、トリメリト酸ならびにそれらの酸無水物及びアルキルエステルが挙げられる。

## 【0051】

上記の多価アルコールと多価カルボン酸との組み合わせとしては、例えば、ビスフェノールAプロピレンオキサイドと、テレフタル酸、フマル酸もしくは無水トリメリト酸またはこれらの混合物との組み合わせが挙げられる。

## 【0052】

本発明に使用できるカーボンプラックの市販品としては、例えば、米国キャボット社製のリーガル (REGAL) 400R, 500R, 660R; コロンビヤン・カーボン日本 (株) 製のラベン (RAVEN) H20, ラベン16, ラベン14, ラベン430, ラベン450, ラベン500; 西独デグサ社製のプリンテクス (Printex) 200, プリンテクスA, スペシャルブラック4, プリンテクスGなどが挙げられるが、これらに限られるものではない。

また、これらのカーボンプラックは、単独であるいは二種以上を種々の組成に組み合わせて用いることができる。

## 【0053】

カーボンプラックの一次粒径が10nmより小さいと、カーボンプラックの比表面積が大きく、凝集力が強くなるため、結着樹脂中に分散させるのが非常に困難である。

また、一方、カーボンプラックの一次粒径が100nmより大きいと、カーボンプラック自体の黒味が低くなり、このようなカーボンプラックを用いてマスターバッチを作製し、電子写真用トナーを作製しても十分な画像濃度を得ることはできない。

## 【0054】

以上のことから、カーボンブラックの一次粒径としては、10 nm～100 nmが好ましく、さらに好ましくは、カーボンブラックの一次粒径が10 nm～60 nmの範囲である。

#### 【0055】

本発明においては、このようなカーボンブラックがマスターバッチ中のカーボンブラック濃度として5～60重量%となる量で配合されたものであるが、カーボンブラックの濃度が30重量%よりも低い場合には、カーボンブラックを結着樹脂に均一に分散させることが困難である。

そういった場合、一旦30%以上のカーボンブラック濃度のマスターバッチを調製し、これを希釈して所望のカーボンブラック濃度のマスターバッチを得るようにすれば良い。

#### 【0056】

また、マスターバッチ中のカーボンブラックの濃度が60重量%を越えると、マスターバッチ自体の粘度が高くなり、カーボンブラックの結着樹脂への均一な拡散性が低くなり、カーボンブラックの分散性が低下する。

そのため、マスターバッチ中のカーボンブラックの濃度があまりに高濃度であるものは好ましくなく、マスターバッチ中のカーボンブラック濃度は30～60重量%となる含有量であることが好ましい。

#### 【0057】

カーボンブラックのDBP吸油量とは、20 gのカーボンブラックをブラストグラフの中に入れる。

これにDBP（ジブチルフタレート）を滴下しながらニーダーで練る。

このニーダーは、トルク測定機がついたもので無ければならない。

DBPの添加量につれてトルク値は上昇していき、最大のトルク値になった時のDBP量を読み取り、カーボンブラック100 gに対するDBP値に換算したものである。

#### 【0058】

一般に、DBPの吸油量が多いほどカーボンブラックのチェンストラクチャーが長く、トナー粒子中に導電経路が形成され易く、電荷の漏洩を引き起こし易



い。

また、カーボンブラックのDBP吸油量が大きいほど結着樹脂との馴染みが良くなるので、マスターバッチ中でのカーボンブラックを分散させ易い。

#### 【0059】

以上より、カーボンブラックのDBP吸油量があまりに小さいと、良好な分散を得ることが困難になり、逆にカーボンブラックのDBP吸油量があまりに大きいと、トナーの帯電性が悪くなるので、カーボンブラックのDBP吸油量としては、50ml/100g～150ml/100gが好ましい。

#### 【0060】

本発明のマスターバッチは、種々の混合方法により得ることができる。

一般的には、例えば、マスターバッチの結着樹脂の粉末またはペレットと着色用顔料カーボンブラックとをタンブラーまたはスーパーミキサーなどで混合した後、押出機やバンバリーミキサーのような混練機により、加熱溶融混練してペレット化または粗粒子化する方法である。

#### 【0061】

また、別の方法として、ポリカーボネートオリゴマーの合成時に混合する方法もある。

例えば、反応後の溶液状態のポリカーボネートオリゴマーに、カーボンブラックを添加混合後、溶媒を除き、押出機やバンバリーミキサーのような混練機により、混練してマスターバッチとすることもできる。

#### 【0062】

本発明のマスターバッチ中には、所望に応じて樹脂組成物に添加される公知の種々の添加剤類、補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、その他の難燃剤や耐衝撃性改良用のエラストマーなどを配合することも可能である。

これらのうち、特に、滑剤、離型剤または耐衝撃性改良用のエラストマーなどの添加は、マスターバッチの粘度を低下させるのに好適である。

#### 【0063】

これらの添加剤の配合は、添加剤の種類、量により異なるが、予めカーボンブ

ラックまたはポリカーボネートオリゴマーと混合することもできるし、また、カーボンブラックをベース樹脂のポリカーボネートオリゴマーと熔融混練する時に、または熔融混練した後に混合することもできる。

滑剤、離型剤などの添加は、カーボンブラックをベース樹脂のポリカーボネートオリゴマーと熔融混練する時に、または熔融混練した後に混合することが好ましい。

#### 【0064】

上記のようにして得られたカーボンブラックマスターバッチは、適当な粒径にまで粉砕された後、トナーに要求される現像性、転写性及び定着性などといった種々の特性が満たされるように選択された結着樹脂、荷電制御剤、その他の添加剤と共に予備混合された後、常法におけるトナーの製造手段に準じて、熔融混練、冷却、粗・微粉砕、分級、外添処理などの工程を経てトナー化される。

#### 【0065】

本発明の電子写真用トナーにおいては、場合により、離型剤を含有させても良い。

離型剤としては、それ自体公知の任意の離型剤、例えば、脂肪族系樹脂、脂肪族系金属塩、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類などの脂肪族系化合物が挙げられる。

具体的には、例えば、低分子量ポリプロピレン、高分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素数4以上のオレフィン単体からなる低分子量オレフィン重合体、シリコンオイル、各種ワックスなどを使用することもできる。

#### 【0066】

本発明の電子写真用トナーには、さらに、流動性向上のために、外添処理が施されていても良い。

外添剤としては、トナー粒子に添加することにより、添加後の流動性を向上させ得るものであれば、特に限定されるものではない。

外添剤としては、例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体、それらの表面を疎水化処理したものなどを単体、あるいは2種以上併用して用いることができる。

## 【0067】

本発明の電子写真用トナーには、必要に応じて帯電制御剤を加えることができる。

帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、オイルブラック、スピロンブラックなどの油溶性染料；ナフテン酸、オクチル酸、脂肪酸、樹脂酸のマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、鉛、亜鉛、セリウム、カルシウムなどの金属塩である金属石ケン；含金属アゾ染料、ピリミジン化合物；サリチル酸或いはその誘導体のクロム、アルミニウム、鉄などの金属化合物などが挙げられる。

通常、これらの添加剤は、現像剤に対して0.1～10重量部の範囲で使用される。

## 【0068】

トナー粒子としては、平均粒径が $7\mu\text{m}$ の粒子を使用する。

トナー平均粒径が小さくなれば成る程、トナー粒子が紙（メディア）をより隙間無く埋めることができるようになり、紙（メディア）が透けて見えなくなるので、隠蔽性が向上する。

即ち、同じ付着量でもトナー粒子の平均粒径が小さければ、画像濃度を上げることができる。

一方、トナー粒子の平均粒径が $4\mu\text{m}$ より小さいと、取り扱いが非常に困難になり、人体に悪影響を及ぼす。

以上よりトナー粒子の平均粒径は、 $7\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $4\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ である。

## 【0069】

二成分現像用として用いる場合においては、このトナーを、ガラスビーズや酸化または未酸化の鉄粉、フェライトなどの未被覆キャリア、または鉄、ニッケル、コバルト、フェライトなどの磁性体をアクリル系重合体、フッ素樹脂系重合体、ポリエステル、変性シリコーン樹脂などの重合体で被覆した被覆キャリアと混合して現像剤とする。

上記キャリアは、一般に $30 \sim 500\mu\text{m}$ の平均粒径を有しており、トナー濃度（T/D）は、1～15%であるのが望ましい。

**【0070】**

得られたトナーは、公知の静電荷像現像法の全てに適用できる。

例えば、カスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトーニング法などの二成分現像法；導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法、ジャンピング現像法などの磁性トナーを使用する一成分現像法；粉末雲法及びファークラシ法；トナー担持体上に静電氣的力によって保持されることによって現像部へ搬送され、現像される非磁性一成分現像法；電界カーテンにより現像部へ搬送されて現像される電界カーテン現像法などに用いられる。

また、トナージェット方式の画像形成方法にも用いることができる。

**【0071】**

次に、マスターバッチの明度 $L^*$ 、マスターバッチの400nmにおける反射率A及びマスターバッチの700nmにおける反射率Bの測定方法について説明する。

マスターバッチ70gをIKA社製粉碎機（A10）にて60秒粉碎し、300メッシュのふるいを通す。

次いで、ふるいを通ったものを4.0g秤量し、ミノルタ社製CM-3500dに付属のガラスシャーレに入れて20回タッピングを行った後、ミノルタ社製CM-3500dにて明度 $L^*$ と反射率の測定を行い、マスターバッチの明度 $L^*$ 、マスターバッチの400nmにおける反射率A及びマスターバッチの700nmにおける反射率Bを得た。

**【0072】**

次に、トナーの摩擦帯電量の測定方法について説明する。

図1は本発明に使用するトナーの摩擦帯電量を測定する摩擦帯電量測定装置の説明図である。

摩擦帯電量測定装置は、図1に示すように、吸引口57を有する吸引機51、吸引機51の上部に配設された金属製の測定容器52、測定容器52の底に設けられた500メッシュのスクリーン53、測定容器52の上端開口を閉塞する金属製のフタ54、吸引機51に付設された真空計55、吸引機51に付設された風量調節弁56、コンデンサ58、及び電位計59を備えている。

## 【0073】

底に500メッシュのスクリーン53を有する金属製の測定容器52に、複写機またはプリンターの現像スリーブ上から採取した二成分系現像剤を約0.5～1.5g入れ、測定容器52の上端開口に金属製のフタ54をする。

この時の測定容器52全体の重量を秤りW1 (g) とする。

## 【0074】

次に、吸引機51 (測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口57から吸引し、風量調節弁56を調整して真空計55の圧力を250 mmAqとする。

この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行い、トナーを吸引除去する。

この時の電位計59の電位をV (ボルト) とする。

ここで、58はコンデンサであり、容量をC (mF) とする。

また、吸引後の測定容器52全体の重量を秤りW2 (g) とする。

## 【0075】

この試料の摩擦帯電量 (mC / kg) は、下記式 [3] の如く算出される。

$$\text{試料の摩擦帯電量 (mC / kg)} = C \times V / (W1 - W2) \quad [3]$$

(但し、測定条件は23℃, 60%RHとする。)

## 【0076】

測定に用いるキャリアは、250メッシュパス・350メッシュオンのキャリア粒子が70～90質量%有するコートフェライトキャリアを使用する。

## 【0077】

(実施例)

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0078】

作成例1:

ポリエステル樹脂50重量部に、一次粒径が40nm、DBP吸油量が100ml / 100gの物性を持つカーボンラック50重量部を、スーパーミキサーで均一に混合した後、得られた混合物を二軸押出機で熔融混練し、マスターバッチ

1を得た。

ミノルタ社製CM-3500dにて、マスターバッチ1の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、良好な光学特性を示した。

#### 【0079】

作成例2：

熔融混練の条件を変える以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ2を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ2の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、良好な光学特性を示した。

#### 【0080】

作成例3：

熔融混練の条件を変える以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ3を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ3の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、作成例1、2より若干劣るものの、良好な光学特性を示した。

#### 【0081】

作成例4：

熔融混練の条件を変える以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ4を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ4の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、作成例1、2より若干劣るものの、良好な光学特性を示した。

## 【 0 0 8 2 】

作成例 5：

熔融混練の条件を変える以外は作成例 1 と同様にして、マスターバッチ 5 を得た。

また、作成例 1 と同様にマスターバッチ 5 の明度  $L^*$ 、4 0 0 nm における反射率 A 及び 7 0 0 nm における反射率 B の測定を行い、 $B/A$  及び  $|B - A|/A$  を求めた。

その結果、良好な光学特性は得られなかった。

## 【 0 0 8 3 】

作成例 6：

熔融混練の条件を変える以外は作成例 1 と同様にして、マスターバッチ 6 を得た。

また、作成例 1 と同様にマスターバッチ 6 の明度  $L^*$ 、4 0 0 nm における反射率 A 及び 7 0 0 nm における反射率 B の測定を行い、 $B/A$  及び  $|B - A|/A$  を求めた。

その結果、良好な光学特性は得られなかった。

## 【 0 0 8 4 】

【作成例 7】

熔融混練の条件を変える以外は作成例 1 と同様にして、マスターバッチ 7 を得た。

また、作成例 1 と同様にマスターバッチ 7 の明度  $L^*$ 、4 0 0 nm における反射率 A 及び 7 0 0 nm における反射率 B の測定を行い、 $B/A$  及び  $|B - A|/A$  を求めた。

その結果、良好な光学特性は得られなかった。

## 【 0 0 8 5 】

作成例 8：

熔融混練の条件を変える以外は作成例 1 と同様にして、マスターバッチ 8 を得た。

また、作成例 1 と同様にマスターバッチ 8 の明度  $L^*$ 、4 0 0 nm における反

射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、良好な光学特性は得られなかった。

#### 【0086】

作成例9：

一次粒径が50nm、DBP吸油量が35ml/100gの物性を持つカーボンブラックを用いること以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ9を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ9の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、作成例1、2より若干劣るものの、良好な光学特性を示した。

#### 【0087】

作成例10：

一次粒径が45nm、DBP吸油量が140ml/100gの物性を持つカーボンブラックを用いること以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ10を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ10の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。

その結果、良好な光学特性を示した。

#### 【0088】

作成例11：

一次粒径が35nm、DBP吸油量が15ml/100gの物性を持つカーボンブラックを用いること以外は作成例1と同様にして、マスターバッチ11を得た。

また、作成例1と同様にマスターバッチ11の明度 $L^*$ 、400nmにおける反射率A及び700nmにおける反射率Bの測定を行い、 $B/A$ 及び $|B-A|/A$ を求めた。



その結果、良好な光学特性は得られなかった。

**【 0 0 8 9 】**

作成例 1 2：

一次粒径が 3 5 n m、D B P 吸油量が 1 7 0 m l / 1 0 0 g の物性を持つカーボンプラックを用いること以外は作成例 1 と同様にして、マスターバッチ 1 2 を得た。

また、作成例 1 と同様にマスターバッチ 1 2 の明度  $L^*$ 、4 0 0 n m における反射率 A 及び 7 0 0 n m における反射率 B の測定を行い、 $B/A$  及び  $|B - A|/A$  を求めた。

その結果、良好な光学特性を示した。

**【 0 0 9 0 】**

以上の作成例 1 ～ 1 2 のマスターバッチにおけるカーボンプラックの物性値、マスターバッチの明度  $L^*$  の測定結果、マスターバッチの 4 0 0 n m における反射率 A 及び 7 0 0 n m における反射率 B の測定結果、 $B/A$  及び  $|B - A|/A$  の計算結果を表 1 に示す。

**【 0 0 9 1 】**

【表 1】

マスターバッチ

	カーボンブラック		明度 L*	反射率		B/A	B-A /A
	一次粒径	DBP吸油量		A (400nm) B (700nm)			
				A (400nm)	B (700nm)		
マスターバッチ1	40	100	12.4	2.0	2.8	1.4	0.4
マスターバッチ2	40	100	13.5	6.0	3.6	0.6	0.4
マスターバッチ3	40	100	17.5	2.5	12.0	4.8	3.8
マスターバッチ4	40	100	18.0	2.0	8.0	4.0	3.0
マスターバッチ5	40	100	18.3	12.5	5.0	0.4	0.6
マスターバッチ6	40	100	19.1	3.4	18.7	5.5	4.5
マスターバッチ7	40	100	19.7	12.0	36.0	3.0	2.0
マスターバッチ8	40	100	18.6	15.4	7.0	2.2	0.6
マスターバッチ9	50	35	15.3	4.5	9.0	2.0	1.0
マスターバッチ10	45	140	14.2	1.8	3.0	1.7	0.4
マスターバッチ11	35	15	18.6	4.0	10.0	2.5	1.5
マスターバッチ12	35	170	14.9	2.4	8.4	3.5	2.5

【0092】

実施例 1 :

結着樹脂 (ポリエステル系)      80 部  
 マスターバッチ 1                      20 部  
 有機金属化合物                      2 部  
 ポリプロピレンワックス            4 部

上記材料を均一混合した後、内温 150℃の二軸押出機で混練し、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパージョンセパレータで分級し、平均粒径 6.5  $\mu\text{m}$ の着色剤含有粒子を得た。

この着色剤含有粒子に市販シリカ（一次平均粒子径が 0.1  $\mu\text{m}$ 、疎水化度 50%）を 1 部混合分散し、トナー 1 を得た。

【0093】

実施例 2：

マスターバッチ 2 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 2 を得た。

【0094】

実施例 3：

マスターバッチ 3 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 3 を得た。

【0095】

実施例 4：

マスターバッチ 4 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 4 を得た。

【0096】

比較例 1：

マスターバッチ 5 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 5 を得た。

【0097】

比較例 2：

マスターバッチ 6 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 6 を得た。

【0098】

比較例 3：

マスターバッチ 7 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 7 を得た。

【0099】

比較例 4：

マスターバッチ 8 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 8 を得た。

【0100】

実施例 5：

マスターバッチ 9 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 9 を得た。

## 【0101】

## 実施例 6：

マスターバッチ 10 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 10 を得た。

## 【0102】

## 比較例 5：

マスターバッチ 11 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 11 を得た。

## 【0103】

## 比較例 6：

マスターバッチ 12 を用いること以外、実施例 1 と同様にしてトナー 12 を得た。

## 【0104】

## 比較例 7：

平均粒径を  $7.5 \mu\text{m}$  にすること以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 13 を得た。

## 【0105】

上記実施例及び比較例で得られたトナーについて、以下の方法により評価試験を行った。

## (1) 黒色度

トナー 1 ～ 13 にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-150）を均一混合し、市販複写機（シャープ（株）製 AR-505）に、得られた現像剤を実装し、下記に示す評価を行った。

先ず、複写機 AR-505（シャープ社製）に現像剤を実装し、現像剤中のトナー濃度を変化させながら、全面黒の画像をとり、その画像濃度として光学反射密度を反射濃度計 RD-915（マクベス社製）で測定し、画像濃度 1.40 を越えるトナー濃度を求め、以下の基準で評価した。

◎：3.5%未満

○：3.5%以上 4%未満

△：4 %以上 5 %未満

×：5 %以上

【0 1 0 6】

(2) 帯電性

トナー 1 ～ 1 3 の各々 4 部にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F - 1 5 0）9 6 部を均一混合し、複写機 A R - 5 0 5（シャープ社製）に現像剤を実装し、温度 2 5℃／湿度 5 0 %の環境での帯電量を測定し、その後、温度 3 5℃／湿度 8 0 %の環境での帯電量を測定した。

その変化率  $\{ (25℃／50\% \text{での帯電量}) - (35℃／80\% \text{での帯電量}) \} / (25℃／50\% \text{での帯電量})$  を以下の基準で評価した。

◎：5 %未満

○：5 %以上 1 0 %未満

△：1 0 %以上 2 0 %未満

×：2 0 %以上

【0 1 0 7】

以上の評価結果は次の表 2 に示すとおりであった。

【0 1 0 8】

【表2】

評価結果	使用した マスターバッチ	反射率		B/A	B-A /A	トナー 粒子径	黒色度	帯電性	総合判定
		A (400nm)	B (700nm)						
実施例1	マスターバッチ1	2.0	2.8	1.4	0.4	6.5	◎	◎	◎
実施例2	マスターバッチ2	6.0	3.6	0.6	0.4	6.5	◎	◎	◎
実施例3	マスターバッチ3	2.5	12.0	4.8	3.8	6.5	○	○	○
実施例4	マスターバッチ4	2.0	8.0	4.0	3.0	6.5	○	○	○
比較例1	マスターバッチ5	12.5	5.0	0.4	0.6	6.5	×	△	×
比較例2	マスターバッチ6	3.4	18.7	5.5	4.5	6.5	×	△	×
比較例3	マスターバッチ7	12.0	36.0	3.0	2.0	6.5	△	△	△
比較例4	マスターバッチ8	15.4	7.0	2.2	0.6	6.5	△	△	△
実施例5	マスターバッチ9	4.5	9.0	2.0	1.0	6.5	△	◎	○
実施例6	マスターバッチ10	1.8	3.0	1.7	0.4	6.5	○	△	○
比較例5	マスターバッチ11	4.0	10.0	2.5	1.5	6.5	×	○	△
比較例6	マスターバッチ12	2.4	8.4	3.5	2.5	6.5	△	△	△
比較例7	マスターバッチ1	2.0	6.0	3.0	0.4	7.5	×	◎	○

【0109】

表2を見ても明らかなように、実施例1～6のトナーは、総合判定が◎または○であり、良好なトナーであったが、比較例1～6のトナーは、総合判定が△または×であり、比較例7のトナーは、総合判定が○であるが、黒色度が×であり

、不適切なトナーであるといえる。

#### 【0110】

##### 【発明の効果】

本発明のマスターバッチによれば、トナー中のカーボンブラックを、一次粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定して存在させることができ、少ないトナー量でも高い画像濃度を達成でき、トナー自体の黒さが高いトナーを得ることができる。

#### 【0111】

本発明の電子写真用トナーによれば、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度を得ることができ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることもなく、良好な画像特性を安定に維持して得ることができる。

#### 【0112】

本発明の電子写真用トナーによれば、より少ないトナー付着量（消費量）で所望の画像濃度を得ることができ、また、トナー飛散や画像カブリを生じることもなく、良好な画像特性を安定に維持して得ることができ、しかも、トナー体積平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以下であるので、トナー粒子が紙（メディア）をより隙間無く埋めることができるようになり、紙（メディア）が透けて見えなくなるので、隠蔽性が向上し、画像濃度を上げることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明に使用するトナーの摩擦帯電量を測定する摩擦帯電量測定装置を示す説明図。

##### 【符号の説明】

- 51 吸引機
- 52 測定容器
- 53 導電性スクリーン
- 54 フタ
- 55 真空計
- 56 風量調節弁

5 7 吸引口

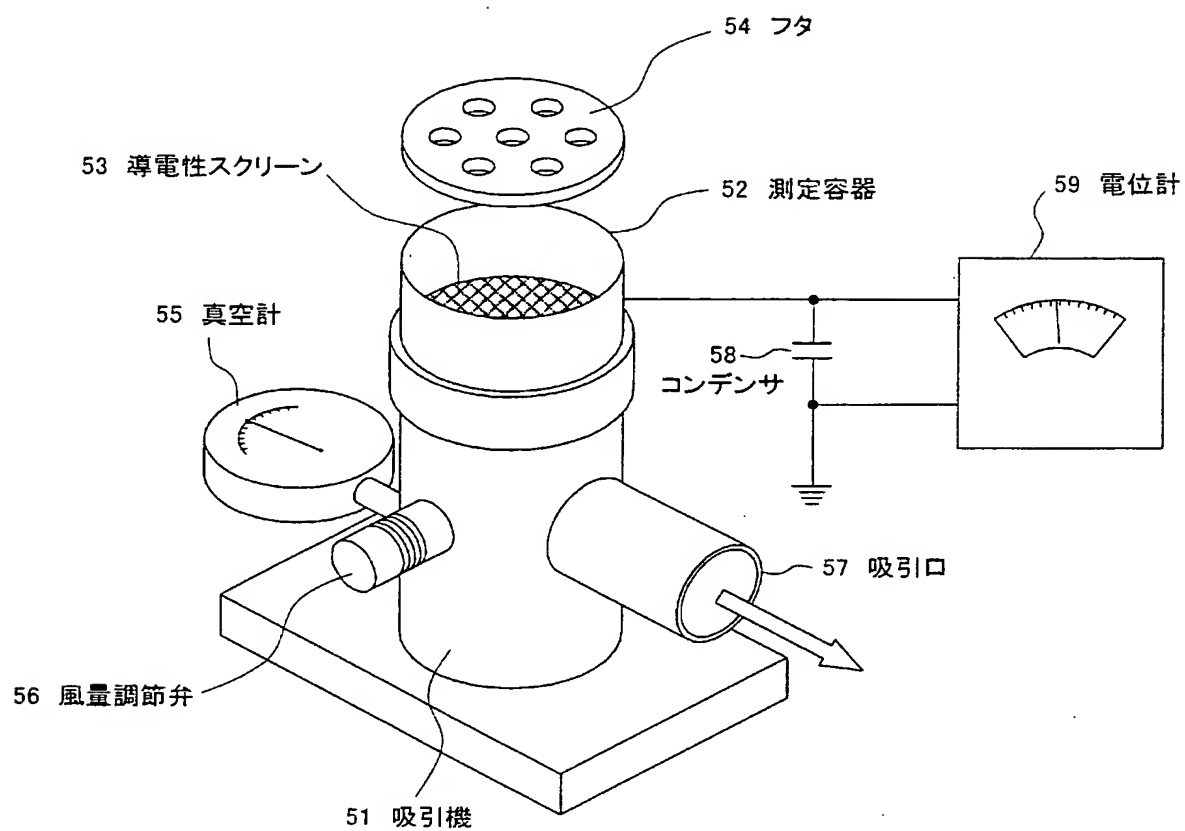
5 8 コンデンサ

5 9 電位計



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ないトナー量でも高い画像濃度を達成できるトナー用のカーボンブラックマスターバッチ、及びそれを用いた電子写真用トナーの提供。

【解決手段】 マスターバッチは、結着樹脂であるポリエステル樹脂と着色剤である一次粒径が 1 0 n m ～ 1 0 0 n m のカーボンブラックとからなり、カーボンブラック 3 0 ～ 6 0 重量部を配合し、その明度  $L^*$  が 2 0 以下で、4 0 0 n m における反射率 A と 7 0 0 n m における反射率 B が、下記式 [ 1 ] の関係を満足する範囲にある。

$$0.5 < B/A < 5 \quad [1]$$

トナー中のカーボンブラックを、一次粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定して存在させることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 1 9 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 0 4 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名

シャープ株式会社